

iginal document

Device for converting chemical energy of hydrocarbons to electrical energy by means of electrochemical high temperature process.

Publication number: EP0398111 (A1)

Publication date: 1990-11-22

Inventor(s): BOSSEL ULF DR [CH]

Applicant(s): ASEA BROWN BOVERI [CH]

Classification:


- international: H01M8/12; H01M8/06; H01M8/24; H01M8/12;
H01M8/06; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/06;
H01M8/24


- European: H01M8/06B2B; H01M8/24B2H

Application number: EP19900108528 19900507


Priority number (s): CH19890001860 19890518


Also published as:

 US5079105 (A)

 JP3040379 (A)


Cited documents:

 US3718506 (A)

 EP0266861 (A1)

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

[View document in the European Register](#) 

Abstract of EP 0398111 (A1)

Vorrichtung zur Umwandlung chemischer Energie von Kohlenwasserstoffen in elektrische Energie mittels stapelartig angeordneter, plattenförmiger Hochtemperatur-Brennstoffzellen (5) auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt, wobei zum Transport und zur Mischung eines Teils des O₂-Überschusses und Ballastgases mit dem gasförmigen Sauerstoffträger sowie zum Transport und zur Mischung eines Teils des Brennstoffüberschusses und der Reaktionsprodukte mit dem gasförmigen Brennstoff Gasstrahlpumpen (7; 8) und für die Durchführung der endothermen Konvertierungsreaktionen ein zentrales durchbrochenes Zuführungsrohr (9) und ein durchbrochener Körper (10) mit Katalysatorbeschichtung vorgesehen sind.

The EPO does not accept any responsibility for the accuracy of data and information originating from other authorities than the EPO; in particular, the EPO does not guarantee that they are complete, up-to-date or fit for specific purposes. Description of **EP 0398111 (A1)**

[Translate this text](#)



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Description of EP0398111

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Apparatus to the conversion chemical energy of hydrocarbons into electrical energy by means of an electrochemical high temperature process

Technical field

High temperature fuel cells to the conversion of chemical energy into electrical energy. Apparatuses for electrochemical energy conversion win owing to their simple handling and their high efficiency at importance.

The invention refers to the development of the electrochemical high temperature cells using ceramic solid electrolytes as an ion leader, whereby the apparatus should be to a large extent independent of the used fuel.

In the closer sense the invention concerns an apparatus to the conversion chemical energy into electrical energy by means of an electrochemical high temperature process using pile-like disposed flat, planar ceramic fuel cells on the base of zircon oxide than solid electrolyte, whereby each fuel cell on a side of the gaseous oxidizer, on which other side of the gaseous fuel applied is.

State of the art

There is electrochemical plants to the conversion of the chemical energy contained in a gaseous fuel into electrical energy known. The fuel cells implemented so far work predominantly with hydrogen or Carbon monoxide, if necessary with a mixture of these two fuel. If hydrocarbons are as for example to methane (main component of the natural gas) at the disposal, then they become usually before converted by a conversion process into a mixture of hydrogen and Carbon monoxide. Since these processes endothermic run, they are connected with a considerable outside Wärmeaufwand. Usually for this purpose separate conversion plants operated and the heat requirement are covered by combustion of a part of the gaseous fuel. There is for this additional dressing plants for water vapor or for carbon dioxide required.

The state of the art the subsequent documents become mentioned:

- O.Antonsen, W.Baukal and W.Fi, "high temperature fuel battery with ceramic electrolytes", Brown Boveri reports January/February 1966, sides 21-30,
- US-A-4 692,274
- US-A-4 395,468
- W.J.Dollard and W.G.Parker, "on overview OF the Westinghouse Electric corporation solvently oxides fuel cell program", Extended Abstracts, Fuel Cell Technology and Applications, international seminar, the Hague, Netherlands, 26. to 29. October, 1987,
- F.J. Tube, High Temperature Fuel Cells, solvently Electrolytes, 1978 by Academic press, Inc., side 431 FF.
- D.C. Fee et al., Monolithic Fuel Cell development, Argonne national Laboratory, PAPER presented RK the 1986 Fuel Cell seminar, Oct. 26 - 29, 1986, Tucson, AZ, U.S. Department OF Energy, the University OF Chicago.

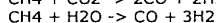
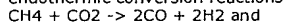
To the conversion of primary fuel, in particular by hydrocarbons, gaseous fuel more suitable into (H₂ and CO) necessary known mechanisms are expensive and require additional conveyors and control members (pumps, valves etc.). Also a such operation requires an additional fuel expenditure, whereby the Wirkungsgrad becomes reduced.

The known constructions of ceramic fuel cells and cell batteries leave concerning construction volumes to wish performance and efficiency as well as guide of the currents of gaseous mediums remaining. It exists a large need to improve fuel cells and their arrangement in constructive and operational respect.

Representation of the invention

The invention is the basis the object to indicate an apparatus to the conversion chemical energy of hydrocarbons into electrical energy by means of an electrochemical high temperature process using ceramic fuel cells on the base of zircon oxide as solid electrolyte which possibly exhibits bottom utilization endothermic conversion reactions a highest possible efficiency with optimum utilization of the warm ones resulting with the process and without outside heat input. The apparatus is to be in the structure simple and exhibit no additional expensive apparatuses. It is besides in the operation simple to be handled to have and no complicated mechanisms for the temperature and capacity control require.

This object becomes dissolved by the fact that in the initially mentioned apparatus to the transport and to the mixture of a part of the CO₂ excess and ballast gas with the gaseous oxidizer at least one gas jet pump per separate pile of fuel cells is and to the transport and to the mixture of a part of the fuel surplus and the gaseous reaction products CO₂ and H₂O with the gaseous fuel a central gas jet pump provided and that to the feedthrough of the endothermic conversion reactions



the central broken feed pipe for the gaseous fuel serves.

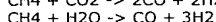
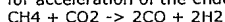
The basic idea of the invention consists of using gas jet pumps for the circulating gaseous mediums. Furthermore is to be consulted the Joule' warm ones resulting by the ohmic losses in the fuel cell if possible in situ for the covering of the enthalpy need with the feedthrough of targeted endothermic chemical reactions (conversion).

Path to the embodiment of the invention

The invention becomes described on the basis the subsequent embodiments more near explained by figs. Shows:

Fig. 1 a diagram (longitudinal section) by an apparatus existing from pile-like disposed fuel cells with gas jet pumps and central body with catalyst, Fig. 2 a plan view (cross section) by an apparatus existing from pile-like disposed fuel cells and central body with catalyst, Fig. 3 a schematic longitudinal section (diagram) by an apparatus pile-like disposed fuel cells with the flow pattern of the circuit of the gaseous fuel, Fig. 4 a schematic longitudinal section (plan view) by a Vorrichtung pile-like disposed fuel cells with the flow pattern of the circuit of the gaseous oxidizer.

In Fig. 1 is a diagram (longitudinal section) by an apparatus existing from pile-like disposed fuel cells with gas jet pumps and central body with catalyst shown. 1 is a thermally insulated container (insulation not shown), are housed in which the active portions of the apparatus. 2 is the lower end plate, 3 the upper end plate of the container 1. The plates 2 and 3 preferably consist of ceramic material. 4 is the bottom of the apparatus, which is likewise in advantageous manner made from ceramic material. a single fuel cell represents 5. With 6 the entire is, from fuel cells and partition plates existing stacks (limitation by broken line indicated) referred. In the present case four stacks are 6 central-symmetrical around the central axis of the apparatus around disposed (vgl. Fig. 2), by which two are more visible in the diagram. 7 is a gas jet pump for the gaseous oxidizer (CO₂ or air), which the mixture of the latter with the CO₂ excess (remainder oxygen) and the ballast guest (nitrogen), if present, as well as the transport of the resultant mixture of the gaseous mediums procure 5 to the fuel cells. Per stack 6 at least one gas jet pump is 7 present. In the diagram are their 2 shown (a gas jet pump 7 per stack 6). 8 is a gas jet pump for the gaseous fuel (for example CH₄), which the mixture of the latter with the fuel surplus (remainder fuel) and the gaseous reaction products (carbon dioxide, water vapor) as well as resul gas mixture to the fuel cells 5 accomplished animal-end the transport. The lead of the gaseous fuel to the fuel cells 5 made over a central broken feed pipe 9 for all stacks 6 common. 10 is a broken body with catalyst coating for acceleration of the endothermic conversion reactions



The body 10 is favourable-proves performed as central-symmetrical component with hollow cylindrical boundary surfaces. With the arrow 11 and the symbol CO₂ the supply of the gaseous oxidizer is 7 referred to the gas jet pump. 12 is the removal of the CO₂ excess and the ballast gas (nitrogen), symbol (CO₂) N₂. A part of the latter gas mixture becomes the gas jet pump 7 supplied. This recycle is with 13 referred 14 is the central supply of the gaseous fuel (in the present case methane): Symbol CH₄. The gas mixture existing from remainder fuel and reaction products collects itself in the annular space between containers 1 and stack 6. Mit the arrow 15 is the removal of the fuel surplus and the gaseous reaction products (carbon dioxide, water vapor) referred: Symbol (CH₄) CO₂ H₂O. 16 is the recycle of the fuel surplus and the gaseous reaction products to the central gas jet pump 8.

Fig. existing from pile-like disposed fuel cells and central body with catalyst refer 2 to a plan view (cross section) by an apparatus. 1 is the thermally insulated container, 4 the bottom of the apparatus. 6 is one stack each of fuel cells and partition plates. There is four such stacks 6 with square cross section (plan view) present. The central broken feed pipe 9 for the gaseous fuel is more visible in the cross section (plan view) and shows the significant radial openings. Concentric to the feed pipe 9 is the broken hollow cylindrical bodies 10 with catalyst coating disposed. The supply 11 of the gaseous oxidizer (symbol CO₂) made vertical to the layer and from the latter out-stepping. This is 17 indicated by a double ring with point in the cross section of the feed pipe. Made partly from the layer out-stepping, partly in-stepping the removal 12 of the CO₂ excess and the ballast gas (N₂) into it. This becomes 18 accomplished by the derivative pipe, its prolonged pipes vertical on the plate plane (= layer) stands. The supply 14 of the gaseous fuel (symbol CH₄) made vertical to the layer and from the latter out-stepping. This is 9 indicated by a ring with point in the cross section of the central feed pipe. The removal 15 of the fuel surplus and the gaseous reaction products (CO₂; H₂O) made partly from the layer out-stepping, partly in-stepping into it. 19 is a leistenförmiger ceramic body with t-shaped profile. The bodies 19 form mechanical stable Verbundkonstruktion. Die of tubes 17 and 18 with the stacks 6 are in one recess each of the t-shaped profile of the body 19.

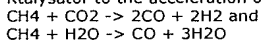
In Fig. 3 is a schematic longitudinal section (diagram) by an apparatus pile-like disposed fuel cells with the flow pattern of the circuit of the gaseous fuel shown. The numerals are the same as in Fig. 1 indicated. In order not to impair the clarity, only the active portions fuel cells 5, stack 6, gas jet pump 8 and body are 10 shown with catalyst coating. The supply 14 of the gaseous fuel (CH₄) made over the central nozzle of the gas jet pump 8, which sucks in a part of the fuel surplus and the gaseous reaction products: Recycle 16. The body 10 and the stacks 6 are flowed through radial. The remainder of the fuel surplus and the reaction products diverts upward: Removal 15: Symbol (CH₄) CO₂ H₂O.

Fig. 4 shows a schematic longitudinal section (diagram) by an apparatus pile-like disposed fuel cells with the flow pattern of the circuit of the gaseous oxidizer. The numerals are the same as in Fig. 1 indicated. Per stack 6 one gas jet pump each is 7 present, those with the oxidizer (supply 11, symbol CO₂) operated becomes. It sucks in a part of the CO₂ excess and the ballast gas (in the present case N₂): Recycle 13. Each stack 6 is flowed through, related to the central-symmetrical arrangement of several stacks, tangential. The remainder of the CO₂ excess and the ballast gas diverts upward: Removal 12: Symbol (CO₂) N₂.

Embodiment 1:

See figs 1 and 2!

The apparatus consisted of a thermally insulated container 1 from 200 mm inner diameter from CR/never steel corrosion resistant and heat resistant, into which 4 stacks 6 of fuel cells and partition plates were in the cross disposed. Concentric to the container 1 was an other cylinder of 230 mm of outer diameters disposed (in Fig. 1 and 2 not shown), so that an annular gap of approx. 10 mm of radial width formed became. By this annular gap became the gaseous oxidizers (air) for preliminary heating on approx. 400 DEG C passed. The single kermaischen fuel cells on the base of doped ZrO₂ as solid electrolyte had a square surface of 50 mm of side length. The entire stacks an height of 300 mm had 6. 4 such stacks each 6 became by leistenförmige ceramic bodies 19 with t-shaped profile, existing fixed and by axial anchorages between upper Abshclussplatte 3 and lower end plate 2, lateral from sintered Al₂O₃, and/or. Bottom 4 held together. In the corners of the cavities of the leistenförmigen bodies Zuleitungsroahre 17 for the air and derivative pipes 18a for the excess air (CO₂ excess + ballast gas N₂) had delegated 19. The entire, from stacks 6 and bodies 19 arranged block had thus in the plan view (cross section) the form of a Achtecks. In the central axis the apparatus was the central, broken feed pipe 9 for gaseous fuel. This Zuführungsrohr 9 existing from ceramic material was of a number coaxial disposed cylinder from nickel wire mesh surrounded. These broken bodies 10 worked as Ktalsator to the acceleration of the endothermic reactions



In the central region of the lower Abshclussplatte 2 and the bottom 4 the gas jet pump was 8 (ejector) for the gaseous fuel CH₄ disposed. The gas jet pump 8 serve width unit for the partial recycle 16 of the fuel surplus and the gaseous reaction products (CO₂ and H₂O) from the space of the removal 15. For this purpose were in the range of the bottom 4 of the apparatus radial channels provided. At the wall of the wärmeisoleierten container 1 preheated air became with Ueberdruck the gas jet pumps 7 supplied. Per stack 6 one gas jet pump each was 7 (ejector) provided, which served the partial recycle 13 of the CO₂ excess and the ballast gas N₂.

The apparatus became in the manner operated that the supply 14 of the gaseous fuel CH₄ with a pressure of approx. 3 bar of made. The fuel was before on approx. 500 DEG C preheated. The amount of the recycle 16 of the fuel surplus and the gaseous reaction products amounted to approx. the triple of the supply 14, whereby the recycled gaseous medium a temperature of approx. 900 DEG C exhibited. The Dowson gas stream had therefore an average temperature of approx. 800 DEG C. The supply 11 of the gaseous oxidizer air of 400 DEG C made with a pressure of approx. 2 bar. The amount of the recycle 13 of the CO₂ excess and the ballast gas N₂ amounted to approx. the 2,5-fache of the supply 11, whereby the recycled gaseous medium a temperature of approx. 900 DEG C exhibited. The resultant mixed gas (air mixture) had thus a temperature of approx. 750 DEG C.

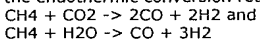
Ausführungsbeispiel 2:

The apparatus similar as bottom examples 1 constructed was fundamental. The dimensions and arrangements of the stacks 6 of fuel cells and partition plates were the same. Contrary to Fig. 2 was however now only 2 feed pipes 17 for gaseous oxidizer (air) present, which was diagonal opposite in one somewhat different formed ceramic body each 19 housed. In this way two adjacent stacks became 6 each 17 fed of one feed pipe. The two derivative pipes 18 for CO₂ excess and ballast gas N₂ were on the diagonals offset around 90 DEG ever in a recess ceramic body 19. Became fundamental at the cross current principle between oxidizers and fuel in accordance with Fig. 2 nothing changed. The flow direction of the oxidizer was only in two stacks 6 straight reverse.

The apparatus became 1 operated in accordance with the parameters bottom examples. The apparatus carried out with an operating temperature of 900 DEG C approx. 1.2 KW. The utilization of fuel amounted to approx. 90%. The efficiency became 52% determined.

The invention is not limited on the embodiments.

The apparatus to the conversion chemical energy of hydrocarbons into electrical energy by means of an electrochemical high temperature process consists of pile-like disposed flat, planar, plate shaped ceramic fuel cells 5 on the base of zircon oxide as solid electrolyte, by each fuel cell 5 on a side of the gaseous oxidizer, on which other side of the gaseous fuel applied is, whereby to the transport and to the mixture of a part of the CO₂ excess and ballast gas with the gaseous oxidizer at least one gas jet pump 7 per separate pile 6 of fuel cells 5 is and to the transport and to the mixture of a part of the fuel surplus and the gaseous reaction products CO₂ and H₂O with the gas förmigen fuel a central gas jet pump 8 provided and to the feedthrough of the endothermic conversion reactions



a zenrales, broken feed pipe 9 for the gaseous fuel serves. Preferably 4 separate piles are 6 5 around a central broken feed pipe 9 for the gaseous fuel disposed and the space between the feed pipe 9 and the separate piles 6, symmetrical of fuel cells, are with a broken hollow cylindrical body 10 filled in a thermally insulated container 1, whose surface with a catalyst accelerating the conversion reactions is coated.

In a particular embodiment of the apparatus at least itself a feed pipe 7 disposed in the sector between two adjacent separate piles 6 is and for the removal 12 of the CO₂ excess and the ballast gas at least a derivative pipe 18 provided disposed beside it per separate pile 6 for the supply 11 of the gaseous oxidizer, whereby the axes of these tubes vertical stand on the plate plane. In an other embodiment of the apparatus between two adjacent separate piles each 6 a leistenförmiger ceramic body 19 with t-shaped one angled profile with its longitudinal axis vertical on the plate plane standing, disposed, in its recesses both the feed pipe 17 and the derivative pipe 18 housed is, whereby by the ceramic bodies 19 the whole active portion of the apparatus existing from several separate piles 6 is held together.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 398 111
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90108528.2

(51) Int. Cl.⁵: H01M 8/24, H01M 8/06

(22) Anmeldetag: 07.05.90

(30) Priorität: 18.05.89 CH 1860/89

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.90 Patentblatt 90/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: ASEA BROWN BOVERI AG
Haselstrasse
CH-5401 Baden(CH)

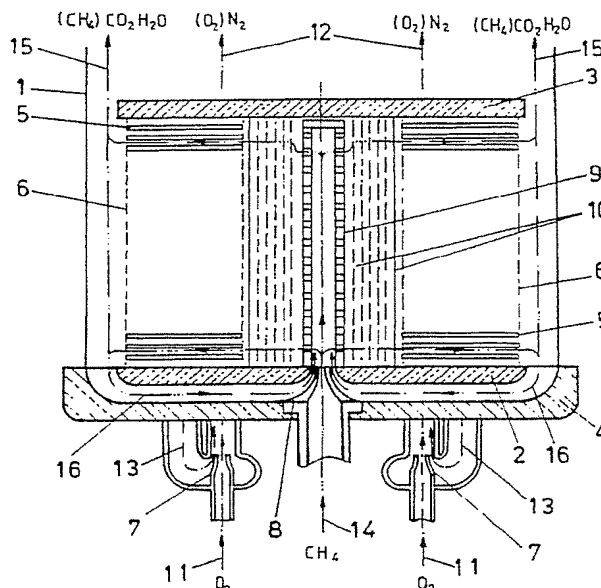
(72) Erfinder: Bossel, Ulf, Dr.
Baldeggsstrasse 13
CH-5400 Baden(CH)

(54) Vorrichtung zur Umwandlung chemischer Energie von Kohlenwasserstoffen in elektrische Energie mittels eines elektrochemischen Hochtemperaturprozesses.

(57) Vorrichtung zur Umwandlung chemischer Energie von Kohlenwasserstoffen in elektrische Energie mittels stapelartig angeordneter, plattenförmiger Hochtemperatur-Brennstoffzellen (5) auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt, wobei zum Transport und zur Mischung eines Teils des O_2 -Überschusses und Ballastgases mit dem gasförmigen Sauerstoffträger sowie zum Transport und zur

Mischung eines Teils des Brennstoffüberschusses und der Reaktionsprodukte mit dem gasförmigen Brennstoff Gasstrahlpumpen (7; 8) und für die Durchführung der endothermen Konvertierungsreaktionen ein zentrales durchbrochenes Zuführungsrohr (9) und ein durchbrochener Körper (10) mit Katalysatorbeschichtung vorgesehen sind.

Fig.1



EP 0 398 111 A1

Vorrichtung zur Umwandlung chemischer Energie von Kohlenwasserstoffen in elektrische Energie mittels eines elektrochemischen Hochtemperaturprozesses

Technisches Gebiet

Hochtemperatur-Brennstoffzellen zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie. Vorrichtungen zur elektrochemischen Energieumwandlung gewinnen dank ihrer einfachen Handhabung und ihres hohen Wirkungsgrades an Bedeutung.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung der elektrochemischen Hochtemperaturzellen unter Verwendung von keramischen Feststoffelektrolyten als Ionenleiter, wobei die Vorrichtung weitgehend unabhängig vom verwendeten Brennstoff sein soll.

Im engeren Sinne betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie mittels eines elektrochemischen Hochtemperaturprozesses unter Verwendung von stapelartig angeordneten flachen, ebenen keramischen Brennstoffzellen auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt, wobei jede Brennstoffzelle auf einer Seite vom gasförmigen Sauerstoffträger, auf der anderen Seite vom gasförmigen Brennstoff beaufschlagt ist.

Stand der Technik

Es sind elektrochemische Anlagen zur Umwandlung der in einem gasförmigen Brennstoff enthaltenen chemischen Energie in elektrische Energie bekannt. Die bisher ausgeführten Brennstoffzellen arbeiten vorwiegend mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd, gegebenenfalls mit einer Mischung dieser beiden Brennstoffe. Stehen Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Methan (Hauptbestandteil des Erdgases) zur Verfügung, so werden sie in der Regel zuvor durch einen Konvertierungsprozess in ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd umgewandelt. Da diese Prozesse endotherm verlaufen, sind sie mit einem beträchtlichen äusseren Wärmeeaufwand verbunden. In der Regel werden zu diesem Zweck separate Konvertierungsanlagen betrieben und der Wärmebedarf durch Verbrennung eines Teils des gasförmigen Brennstoffs gedeckt. Es sind hierfür zusätzlich Aufbereitungsanlagen für Wasserdampf oder für Kohlendioxyd erforderlich.

Zum Stand der Technik werden die nachfolgenden Druckschriften genannt:

- O.Antonsen, W.Baukal und W.Fischer, "Hochtemperatur-Brennstoffbatterie mit keramischem Elektrolyten", Brown Boveri Mitteilungen

Januar/Februar 1966, Seiten 21-30,

- US-A-4 692 274

- US-A-4 395 468

- W.J.Dollard und W.G.Parker, "An overview of the Westinghouse Electric Corporation solid oxide fuel cell program", Extended Abstracts, Fuel Cell Technology and Applications, International Seminar, Den Haag, Niederlande, 26. bis 29. Oktober, 1987,

- F.J. Rohr, High-Temperature Fuel Cells, Solid Electrolytes, 1978 by Academic Press, Inc., Seite 431 ff.

- D.C. Fee et al., Monolithic Fuel Cell Development, Argonne National Laboratory, Paper presented at the 1986 Fuel Cell Seminar, Oct. 20 - 29, 1986, Tucson, AZ, U.S. Department of Energy, the University of Chicago.

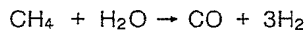
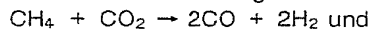
Die zur Konvertierung von primären Brennstoffen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, in geeignete gasförmige Brennstoffe (H_2 und CO) notwendigen bekannten Einrichtungen sind aufwendig und erfordern zusätzliche Fördermittel und Steuerorgane (Pumpen, Ventile etc.). Auch erfordert ein derartiger Betrieb einen zusätzlichen Brennstoffaufwand, wodurch der Wirkungsgrad herabgesetzt wird.

Die bisher bekannten Konstruktionen von keramischen Brennstoffzellen und Zellenbatterien lassen bezüglich Bauvolumen, Leistung und Wirkungsgrad sowie Führung der Ströme gasförmiger Medien zu wünschen übrig. Es existiert daher ein grosses Bedürfnis, Brennstoffzellen und ihre Anordnung in konstruktiver und betrieblicher Hinsicht zu verbessern.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Umwandlung chemischer Energie von Kohlenwasserstoffen in elektrische Energie mittels eines elektrochemischen Hochtemperaturprozesses unter Verwendung von keramischen Brennstoffzellen auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt anzugeben, welche bei optimaler Ausnutzung der beim Prozess anfallenden Wärme und womöglich ohne äussere Wärmezufuhr unter Ausnutzung endothermer Konvertierungsreaktionen einen höchstmöglichen Wirkungsgrad aufweist. Die Vorrichtung soll im Aufbau einfach sein und keinerlei zusätzliche aufwendige Apparaturen aufweisen. Sie soll zudem im Betrieb einfach zu handhaben sein und keine komplizierten Einrichtungen zur Temperatur- und Leistungsregulierung erfordern.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass in der eingangs erwähnten Vorrichtung zum Transport und zur Mischung eines Teils des O₂-Überschusses und Ballastgases mit dem gasförmigen Sauerstoffträger mindestens eine Gasstrahlpumpe pro Einzelstapel von Brennstoffzellen und zum Transport und zur Mischung eines Teils des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte CO₂ und H₂O mit dem gasförmigen Brennstoff eine zentrale Gasstrahlpumpe vorgesehen ist und dass zur Durchführung der endothermen Konvertierungsreaktionen



das zentrale durchbrochene Zuführungsrohr für den gasförmigen Brennstoff dient.

Der Leitgedanke der Erfindung besteht darin, Gasstrahlpumpen für die zirkulierenden gasförmigen Medien zu verwenden. Ferner soll die durch die ohmschen Verluste in der Brennstoffzelle anfallende Joule'sche Wärme möglichst in situ zur Deckung des Enthalpiebedarfs bei der Durchführung gezielter endothermer chemischer Reaktionen (Konvertierung) herangezogen werden.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben. Dabei zeigt:

Fig. 1 einen Aufriss (Längsschnitt) durch eine Vorrichtung bestehend aus stapelartig angeordneten Brennstoffzellen mit Gasstrahlpumpen und zentralem Körper mit Katalysator,

Fig. 2 einen Grundriss (Querschnitt) durch eine Vorrichtung bestehend aus stapelartig angeordneten Brennstoffzellen und zentralem Körper mit Katalysator,

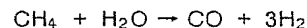
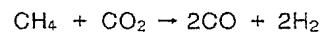
Fig. 3 einen schematischen Längsschnitt (Aufriss) durch eine Vorrichtung stapelartig angeordneter Brennstoffzellen mit dem Strömungsbild des Kreislaufs des gasförmigen Brennstoffs,

Fig. 4 einen schematischen Längsschnitt (Grundriss) durch eine Vorrichtung stapelartig angeordneter Brennstoffzellen mit dem Strömungsbild des Kreislaufs des gasförmigen Sauerstoffträgers.

In Fig. 1 ist ein Aufriss (Längsschnitt) durch eine Vorrichtung bestehend aus stapelartig angeordneten Brennstoffzellen mit Gasstrahlpumpen und zentralem Körper mit Katalysator dargestellt. 1 ist ein wärmeisolierter Behälter (Isolation nicht dargestellt), in dem die aktiven Teile der Vorrichtung untergebracht sind. 2 ist die untere Abschlussplatte, 3 die obere Abschlussplatte des Behälters 1. Die Platten 2 und 3 bestehen vorzugsweise aus keramischem Werkstoff. 4 ist der Boden der Vor-

richtung, der in vorteilhafter Weise ebenfalls aus keramischem Material gefertigt ist. 5 stellt eine einzelne Brennstoffzelle dar. Mit 6 ist der gesamte, aus Brennstoffzellen und Trennplatten bestehende Stapel (Begrenzung durch gestrichelte Linie angedeutet) bezeichnet. Im vorliegenden Fall sind vier Stapel 6 zentralsymmetrisch um die Mittelachse der Vorrichtung herum angeordnet (vgl. Fig. 2), von denen zwei im Aufriss sichtbar sind. 7 ist eine Gasstrahlpumpe für den gasförmigen Sauerstoffträger (O₂ oder Luft), welche die Mischung des letzteren mit dem O₂-Überschuss (Restsauerstoff) und dem Ballastgas (Stickstoff), falls vorhanden, sowie den Transport des resultierenden Gemisches der gasförmigen Medien zu den Brennstoffzellen 5 besorgt. Pro Stapel 6 ist mindestens eine Gasstrahlpumpe 7 vorhanden. Im Aufriss sind deren 2 eingezeichnet (eine Gasstrahlpumpe 7 pro Stapel 6). 8 ist eine Gasstrahlpumpe für den gasförmigen Brennstoff (beispielsweise CH₄), welche die Mischung des letzteren mit dem Brennstoffüberschuss (Restbrennstoff) und den gasförmigen Reaktionsprodukten (Kohlendioxid, Wasserdampf) sowie den Transport des resultierenden Gasgemisches zu den Brennstoffzellen 5 bewerkstelligt.

Die Zuleitung des gasförmigen Brennstoffs zu den Brennstoffzellen 5 erfolgt über ein zentrales durchbrochenes Zuführungsrohr 9 für sämtliche Stapel 6 gemeinsam. 10 ist ein durchbrochener Körper mit Katalysator-Beschichtung zwecks Beschleunigung der endothermen Konvertierungsreaktionen



Der Körper 10 ist vorteilhafterweise als zentralsymmetrisches Bauteil mit hohlzylindrischen Begrenzungsflächen ausgeführt. Mit dem Pfeil 11 und dem Symbol O₂ ist die Zufuhr des gasförmigen Sauerstoffträgers zur Gasstrahlpumpe 7 bezeichnet. 12 ist die Abfuhr des O₂-Überschusses und des Ballastgases (Stickstoff), Symbol (O₂)N₂. Ein Teil des letzteren Gasgemisches wird der Gasstrahlpumpe 7 zugeführt. Diese Rückführung ist mit 13 bezeichnete 14 ist die zentrale Zufuhr des gasförmigen Brennstoffs (im vorliegenden Fall Methan): Symbol CH₄. Das aus Restbrennstoff und Reaktionsprodukten bestehende Gasgemisch sammelt sich im ringförmigen Raum zwischen Behälter 1 und Stapel 6. Mit dem Pfeil 15 ist die Abfuhr des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte (Kohlendioxid, Wasserdampf) bezeichnet: Symbol (CH₄) CO₂ H₂O. 16 ist die Rückführung des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte zur zentralen Gasstrahlpumpe 8.

Fig. 2 bezieht sich auf einen Grundriss (Querschnitt) durch eine Vorrichtung bestehend aus stapelartig angeordneten Brennstoffzellen und zentralem Körper mit Katalysator. 1 ist der wärmeiso-

lierte Behälter, 4 der Boden der Vorrichtung. 6 ist je ein Stapel von Brennstoffzellen und Trennplatten. Es sind vier derartige Stapel 6 mit quadratischem Querschnitt (Grundriss) vorhanden. Das zentrale durchbrochene Zuführungsrohr 9 für den gasförmigen Brennstoff ist im Querschnitt (Grundriss) sichtbar und zeigt deutlich die radialen Öffnungen. Konzentrisch zum Zuführungsrohr 9 ist der durchbrochene hohlzylindrische Körper 10 mit Katalysator-Beschichtung angeordnet. Die Zufuhr 11 des gasförmigen Sauerstoffträgers (Symbol O_2) erfolgt senkrecht zur Zeichnungsebene und aus der letzteren heraustretend. Dies ist durch einen Doppelring mit Punkt im Querschnitt des Zuleitungsrohres 17 angedeutet. Die Abfuhr 12 des O_2 -Ueberschusses und des Ballastgases (N_2) erfolgt teilweise aus der Zeichnungsebene heraustretend, teilweise in sie hineintretend. Dies wird durch das Ableitungsrohr 18 bewerkstelligt, dessen Längsrohr senkrecht auf der Plattenebene (= Zeichnungsebene) steht. Die Zufuhr 14 des gasförmigen Brennstoffs (Symbol CH_4) erfolgt senkrecht zur Zeichnungsebene und aus der letzteren heraustretend. Dies ist durch einen Ring mit Punkt im Querschnitt des zentralen Zuführungsrohres 9 angedeutet. Die Abfuhr 15 des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte (CO_2 ; H_2O) erfolgt teilweise aus der Zeichnungsebene heraustretend, teilweise in sie hineintretend. 19 ist ein leistenförmiger keramischer Körper mit T-förmigem Profil. Die Körper 19 bilden mit den Stapeln 6 eine mechanisch stabile Verbundkonstruktion. Die Rohre 17 und 18 befinden sich in je einer Nische des T-förmigen Profils des Körpers 19.

In Fig. 3 ist ein schematischer Längsschnitt (Aufriss) durch eine Vorrichtung stapelartig angeordneter Brennstoffzellen mit dem Strömungsbild des Kreislaufs des gasförmigen Brennstoffs dargestellt. Die Bezugszeichen sind die gleichen wie in Fig. 1 angegeben. Um die Uebersichtlichkeit nicht zu beeinträchtigen, sind nur die aktiven Teile Brennstoffzellen 5, Stapel 6, Gasstrahlpumpe 8 und Körper 10 mit Katalysator-Beschichtung dargestellt. Die Zufuhr 14 des gasförmigen Brennstoffs (CH_4) erfolgt über die zentrale Düse der Gasstrahlpumpe 8, die einen Teil des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte ansaugt: Rückführung 16. Der Körper 10 und die Stapel 6 werden radial durchströmt. Der übrige Teil des Brennstoffüberschusses und der Reaktionsprodukte strömt nach oben ab: Abfuhr 15: Symbol (CH_4) CO_2 H_2O .

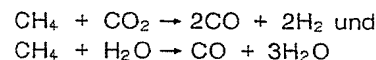
Fig. 4 zeigt einen schematischen Längsschnitt (Aufriss) durch eine Vorrichtung stapelartig angeordneter Brennstoffzellen mit dem Strömungsbild des Kreislaufs des gasförmigen Sauerstoffträgers. Die Bezugszeichen sind die gleichen wie in Fig. 1 angegeben. Pro Stapel 6 ist je eine Gasstrahlpumpe 7 vorhanden, die mit dem Sauerstoffträger

(Zufuhr 11, Symbol O_2) betrieben wird. Sie saugt einen Teil des O_2 -Ueberschusses und des Ballastgases (im vorliegenden Fall N_2) an: Rückführung 13. Jeder Stapel 6 wird, bezogen auf die zentral-symmetrische Anordnung mehrerer Stapel, tangential durchströmt. Der übrige Teil des O_2 -Ueberschusses und des Ballastgases strömt nach oben ab: Abfuhr 12: Symbol (O_2) N_2 .

Ausführungsbeispiel 1:

Siehe Figuren 1 und 2!

Die Vorrichtung bestand aus einem wärmeisolierten Behälter 1 von 200 mm Innendurchmesser aus korrosionsbeständigem, wärmefesten Cr/Ni-Stahl, in welchem 4 Stapel 6 von Brennstoffzellen und Trennplatten im Kreuz angeordnet waren. Konzentrisch zum Behälter 1 war ein weiterer Zylinder von 230 mm Aussendurchmesser angeordnet (in Fig. 1 und 2 nicht eingezeichnet), so dass ein Ringspalt von ca. 10 mm radialer Breite gebildet wurde. Durch diesen Ringspalt wurde der gasförmige Sauerstoffträger (Luft) zwecks Vorwärmung auf ca. 400 °C geleitet. Die einzelnen keramischen Brennstoffzellen auf der Basis von dotiertem ZrO_2 als Feststoffelektrolyt hatten eine quadratische Fläche von 50 mm Seitenlänge. Der gesamte Stapel 6 hatte eine Höhe von 300 mm. Je 4 derartige Stapel 6 wurden durch leistenförmige keramische Körper 19 mit T-förmigem Profil, bestehend aus gesintertem Al_2O_3 seitlich fixiert und durch axiale Verankerungen zwischen oberer Abschlussplatte 3 und unterer Abschlussplatte 2 bzw. Boden 4 zusammengehalten. In den Ecken der Hohlräume der leistenförmigen Körper 19 waren Zuleitungsrohre 17 für die Luft und Ableitungsrohre 18a für den Luftüberschuss (O_2 -Ueberschuss + Ballastgas N_2) abgeordnet. Der gesamte, aus Stapeln 6 und Körpern 19 zusammengestellte Block hatte somit im Grundriss (Querschnitt) die Form eines Achtecks. In der Mittelachse der Vorrichtung befand sich das zentrale, durchbrochene Zuführungsrohr 9 für gasförmigen Brennstoff. Dieses aus keramischem Material bestehende Zuführungsrohr 9 war von einer Anzahl koaxial angeordneter Zylinder aus Nickeldrahtgeflecht umgeben. Dieser durchbrochene Körper 10 wirkte als Katalysator zur Beschleunigung der endothermen Reaktionen



Im zentralen Bereich der unteren Abschlussplatte 2 und des Bodens 4 war die Gasstrahlpumpe 8 (Ejektor) für den gasförmigen Brennstoff CH_4 angeordnet. Die Gasstrahlpumpe 8 diente zur teilweisen Rückführung 16 des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte (CO_2 und H_2O) aus dem Raum der Abfuhr 15. Zu die-

sem Zweck waren im Bereich des Bodens 4 der Vorrichtung radiale Kanäle vorgesehen. Die an der Wand des wärmeisolierten Behälters 1 vorgewärmte Luft wurde mit Ueberdruck den Gasstrahlpumpen 7 zugeführt. Pro Stapel 6 war je eine Gasstrahlpumpe 7 (Ejektor) vorgesehen, welche der teilweisen Rückführung 13 des O₂-Ueberschusses und des Ballastgases N₂ diene.

Die Vorrichtung wurde in der Weise betrieben, dass die Zufuhr 14 des gasförmigen Brennstoffs CH₄ mit einem Druck von ca. 3 bar erfolgte. Dabei war der Brennstoff zuvor auf ca. 500 °C vorgewärmt worden. Die Menge der Rückführung 16 des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte betrug ca. das 3-fache der Zufuhr 14, wobei das rückgeführte gasförmige Medium eine Temperatur von ca. 900 °C aufwies. Der Mischgasstrom hatte demzufolge eine mittlere Temperatur von ca. 800 °C. Die Zufuhr 11 des gasförmigen Sauerstoffträgers Luft von 400 °C erfolgte mit einem Druck von ca. 2 bar. Die Menge der Rückführung 13 des O₂-Ueberschusses und des Ballastgases N₂ betrug ca. das 2,5-fache der Zufuhr 11, wobei das rückgeführte gasförmige Medium eine Temperatur von ca. 900 °C aufwies. Das resultierende Mischgas (Luftgemisch) hatte somit eine Temperatur von ca. 750 °C.

Ausführungsbeispiel 2:

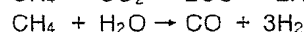
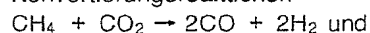
Grundsätzlich war die Vorrichtung ähnlich wie unter Beispiel 1 aufgebaut. Die Abmessungen und Anordnungen der Stapel 6 von Brennstoffzellen und Trennplatten waren die gleichen. Im Gegensatz zu Fig. 2 waren jedoch jetzt nur 2 Zuleitungsrohre 17 für gasförmigen Sauerstoffträger (Luft) vorhanden, die diagonal gegenüberliegend in je einem etwas anders ausgebildeten keramischen Körper 19 untergebracht waren. Auf diese Weise wurden zwei benachbarte Stapel 6 von je einem Zuleitungsrohr 17 gespeist. Die beiden Ableitungsrohre 18 für O₂-Ueberschuss und Ballastgas N₂ befanden sich auf der um 90° versetzten Diagonalen je in einer Nische des keramischen Körper 19. Grundsätzlich wurde am Kreuzstromprinzip zwischen Sauerstoffträger und Brennstoff gemäss Fig. 2 nichts geändert. Nur war die Strömungsrichtung des Sauerstoffträgers in zwei Stapeln 6 gerade umgekehrt.

Die Vorrichtung wurde gemäss den Parametern unter Beispiel 1 betrieben. Das Gerät leistete bei einer Betriebstemperatur von 900 °C ca. 1,2 kW. Die Brennstoffausnutzung betrug ca. 90%. Der Wirkungsgrad wurde zu 52% ermittelt.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

Die Vorrichtung zur Umwandlung chemischer

Energie von Kohlenwasserstoffen in elektrische Energie mittels eines elektrochemischen Hochtemperaturprozesses besteht aus stapelartig angeordneten flachen, ebenen, plattenförmigen keramischen Brennstoffzellen 5 auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt, indem jede Brennstoffzelle 5 auf einer Seite vom gasförmigen Sauerstoffträger, auf der anderen Seite vom gasförmigen Brennstoff beaufschlagt ist, wobei zum Transport und zur Mischung eines Teils des O₂-Ueberschusses und Ballastgases mit dem gasförmigen Sauerstoffträger mindestens eine Gasstrahlpumpe 7 pro Einzelstapel 6 von Brennstoffzellen 5 und zum Transport und zur Mischung eines Teils des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte CO₂ und H₂O mit dem gasförmigen Brennstoff eine zentrale Gasstrahlpumpe 8 vorgesehen ist und zur Durchführung der endothermen Konvertierungsreaktionen



ein zentrales, durchbrochenes Zuführungsrohr 9 für den gasförmigen Brennstoff dient. Vorzugsweise sind in einem wärmeisolierten Behälter 1 4 Einzelstapel 6 von Brennstoffzellen 5 symmetrisch um ein zentrales durchbrochenes Zuführungsrohr 9 für den gasförmigen Brennstoff angeordnet und der Zwischenraum zwischen dem Zuführungsrohr 9 und den Einzelstapeln 6 ist mit einem durchbrochenen hohlzylindrischen Körper 10 ausgefüllt, dessen Oberfläche mit einem die Konvertierungsreaktionen beschleunigenden Katalysator beschichtet ist.

In einer besonderen Ausführung der Vorrichtung ist pro Einzelstapel 6 für die Zufuhr 11 des gasförmigen Sauerstoffträgers mindestens ein sich im Sektor zwischen zwei benachbarten Einzelstapeln 6 angeordnetes Zuleitungsrohr 7 und für die Abfuhr 12 des O₂-Ueberschusses und des Ballastgases mindestens ein daneben angeordnetes Ableitungsrohr 18 vorgesehen, wobei die Achsen dieser Rohre senkrecht auf der Plattenebene stehen. In einer weiteren Ausführung der Vorrichtung zwischen je zwei benachbarten Einzelstapeln 6 ein leistenförmiger keramischer Körper 19 mit T-förmigem abgewinkeltem Profil mit seiner Längsachse senkrecht auf der Plattenebene stehend, angeordnet, in dessen Nischen sowohl das Zuleitungsrohr 17 als auch das Ableitungsrohr 18 untergebracht ist, wobei durch die keramischen Körper 19 der ganze, aus mehreren Einzelstapeln 6 bestehende aktive Teil der Vorrichtung zusammengehalten ist.

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Umwandlung chemischer Energie von Kohlenwasserstoffen in elektrische

Energie mittels eines elektrochemischen Hochtemperaturprozesses unter Verwendung von stapelartig angeordneten flachen, ebenen, plattenförmigen keramischen Brennstoffzellen (5) auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt, wobei jede Brennstoffzelle (5) auf einer Seite vom gasförmigen Sauerstoffträger, auf der anderen Seite vom gasförmigen Brennstoff beaufschlagt ist, dadurch gekennzeichnet, dass zum Transport und zur Mischung eines Teils des O₂-Überschusses und Ballastgases mit dem gasförmigen Sauerstoffträger mindestens eine Gasstrahlpumpe (7) pro Einzelstapel (6) von Brennstoffzellen (5) und zum Transport und zur Mischung eines Teils des Brennstoffüberschusses und der gasförmigen Reaktionsprodukte CO₂ und H₂O mit dem gasförmigen Brennstoff eine zentrale Gasstrahlpumpe (8) vorgesehen ist und dass zur Durchführung der endothermen Konvertierungsreaktionen

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2 \text{ und}$$

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$$

ein zentrales, durchbrochenes Zuführungsrohr (9) für den gasförmigen Brennstoff dient.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem wärmeisolierten Behälter (1) 4 Einzelstapel (6) von Brennstoffzellen (5) symmetrisch um ein zentrales durchbrochenes Zuführungsrohr (9) für den gasförmigen Brennstoff angeordnet sind und dass der Zwischenraum zwischen dem Zuführungsrohr (9) und den Einzelstapeln (6) mit einem durchbrochenen hohlzylindrischen Körper (10) ausgefüllt ist, dessen Oberfläche mit einem die Konvertierungsreaktionen beschleunigenden Katalysator beschichtet ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass pro Einzelstapel (6) für die Zufuhr (11) des gasförmigen Sauerstoffträgers mindestens ein sich im Sektor zwischen zwei benachbarten Einzelstapeln (6) angeordnetes Zuleitungsrohr (17) und für die Abfuhr (12) des O₂-Überschusses und des Ballastgases mindestens ein daneben angeordnetes Ableitungsrohr (18) vorgesehen ist, wobei die Achsen dieser Rohre senkrecht auf der Plattenebene stehen.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen je zwei benachbarten Einzelstapeln (6) ein leistenförmiger keramischer Körper (19) mit T-förmigem abgewinkeltem Profil mit seiner Längsachse senkrecht auf der Plattenebene stehend, angeordnet ist, in dessen Nischen sowohl das Zuleitungsrohr (17) als auch das Ableitungsrohr (18) untergebracht ist und dass durch die keramischen Körper (19) der ganze, aus mehreren Einzelstapeln (6) bestehende aktive Teil der Vorrichtung zusammengehalten ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

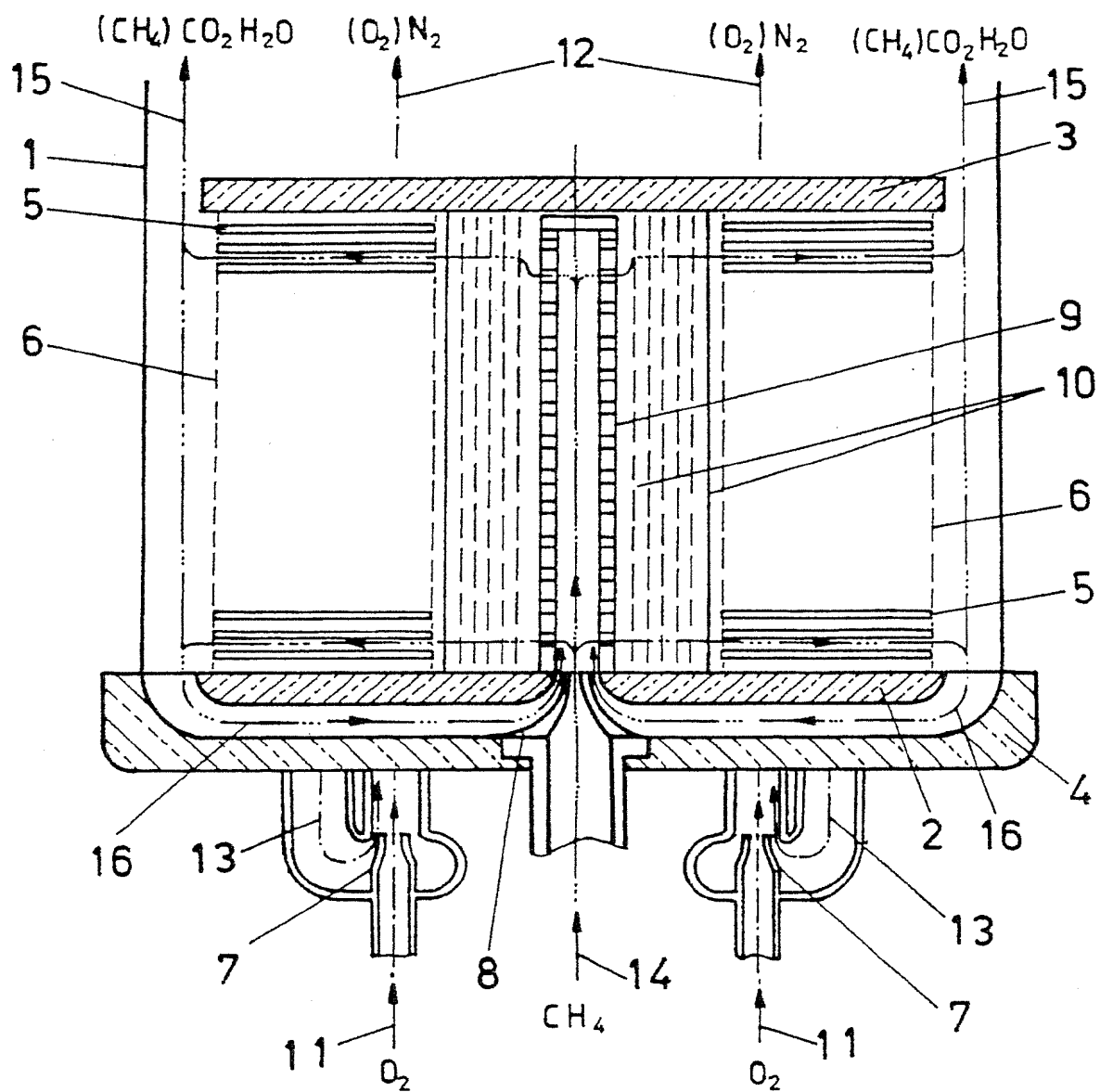
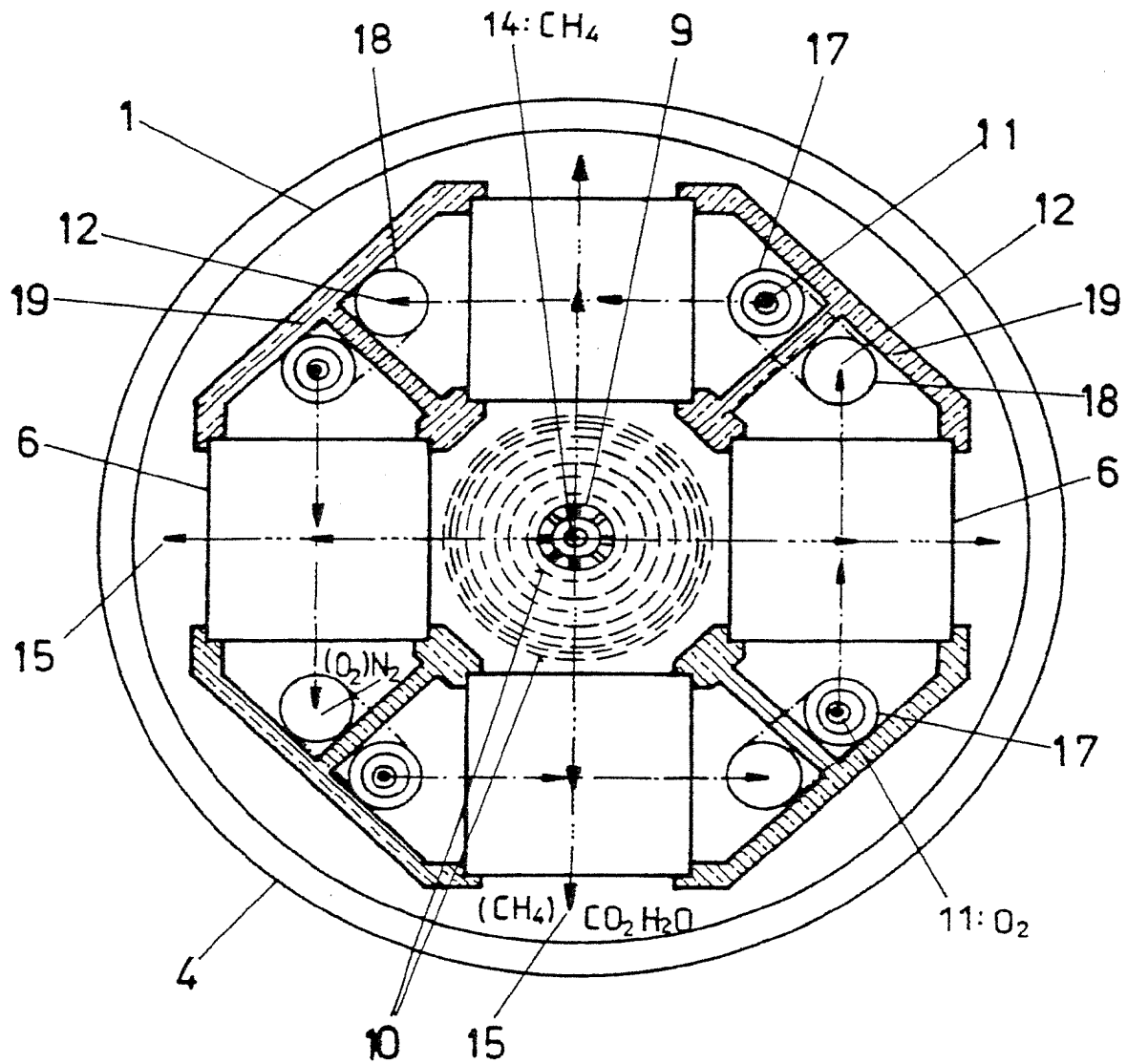
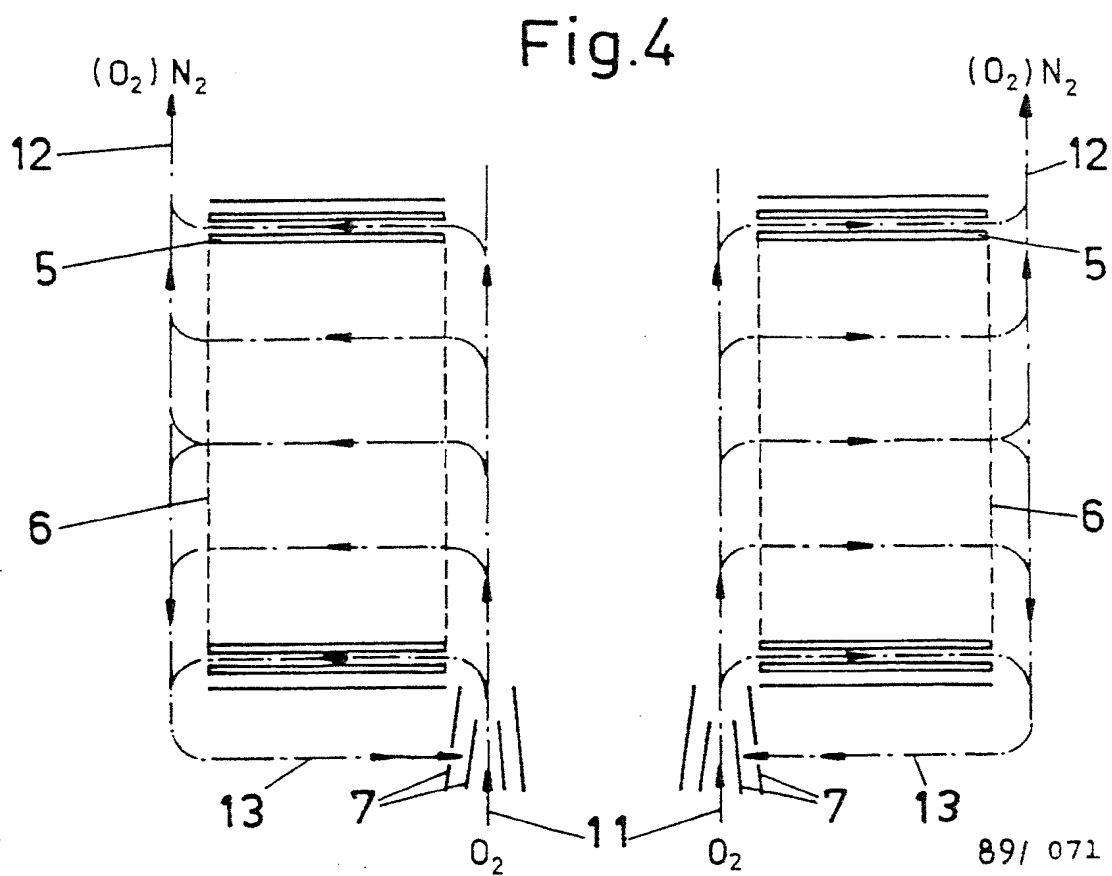
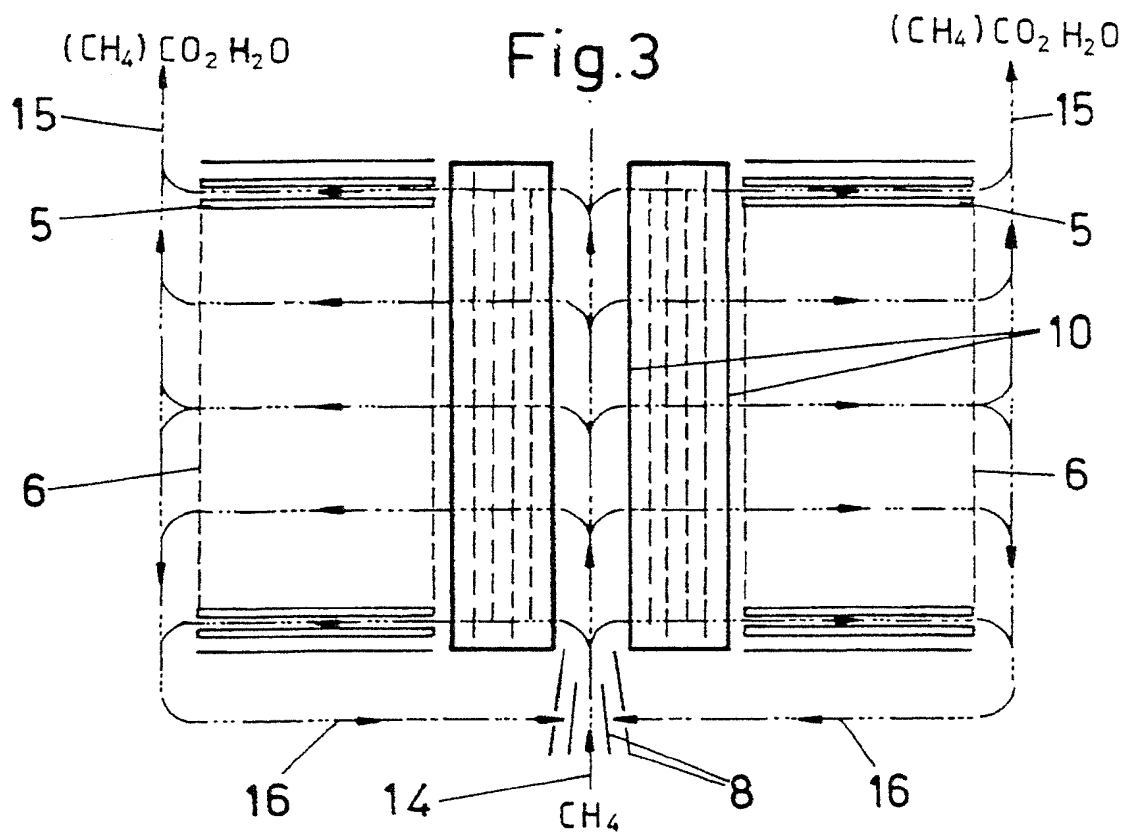


Fig. 2







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 8528

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-3 718 506 (W. FISCHER et al.) * Figuren 1,2; Spalte 3, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 7; Spalte 5, Zeile 58 - Spalte 6, Zeile 10; Patentanspruch 1 * ---	1	H 01 M 8/24 H 01 M 8/06
A	EP-A-0 266 861 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) ---		
A	CHEMIE-ING.-TECHN., Band 44, Nr. 11, Juni 1972, Seiten 726-732; W. FISCHER et al.: "Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit keramischen Elektrolyten zur Umsetzung billiger Brennstoffe" * Figur 2; Seite 727, linke Spalte, Absatz 6 - rechte Spalte, Absatz 2 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			H 01 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchen von	Abschlussdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	27-06-1990	D'HONDT J.W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)